

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200429033

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

臭氧紫外线法污水处理工艺研究及其自动化实现

Research on Waste Water Treatment Processes Based on

O₃/UV and its Automation Realizing

傅 建 记

指导教师姓名: 张建寰 副教授

专 业 名 称: 测试计量技术及仪器

论文提交日期: 2007 年 4 月

论文答辩时间: 2007 年 5 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘要

臭氧紫外线法污水处理工艺具有反应迅速、降解较完全的特点，是一种有效的污水处理工艺，在水处理领域的应用潜力越来越受到人们的关注。论文研究了臭氧紫外线法石化污水处理工艺，设计了适用于该工艺的污水处理装置，并用该装置处理福建炼化公司的生产污水，使处理后的污水达到工厂回用标准。同时为了实现生产的自动化管理，还根据该装置的特点设计了一套 PLC 控制系统及其上位机监控系统。主要要完成的任务有以下几个部分：

一、臭氧紫外线法污水处理装置设计、工艺优化试验分析。详细的研究了臭氧紫外线法污水处理工艺，根据项目研究的目标，分别加工了一套污水处理小试装置和一套污水处理中试装置。利用小试装置，主要进行了针对臭氧紫外线法污水处理工艺及优化研究的试验分析；利用中试试验装置进行了模拟生产现条件下的试验研究。通过对试验结果的分析，得出污水处理的最优试验参数，然后进一步给出了臭氧紫外线法工艺的试验结论。

二、污水处理设备的 PLC 控制系统开发。根据系统的实际情况，开发了一套实用稳定的 PLC 控制系统。主要设计内容有：PLC 控制系统的主控单元及其他硬件选型，I/O 资源分配，模拟量资源分配，各模块电路设计；PLC 控制系统的软件设计，主要包括主程序设计，清洗子程序设计，温度控制子程序设计，压力控制子程序设计，臭氧浓度控制子程序设计，急停子程序设计等。

三、污水处理设备的上位机监控软件设计。在 PLC 控制系统的基础上，通过上位计算机与 PLC 之间的数据通信，在 VC++ 平台上开发了上位机监控软件。主要的设计内容有：PLC 与上位计算机的通信实现；设计了合理的人机界面框架，利用多种 Windows 界面编程技术对界面进行处理；建立生产参数数据库，利用 ADO 技术在程序中实现数据库访问，从而实现生产参数的备份和历史数据查询；设计了合理的监控方案，利用多线程技术，实现数据通信和参数监控的同时进行。

四、系统的调试。为验证污水处理装置自动化系统开发，在实验室设计、构建了 PLC 控制及上位机监控实验系统。设计了整个生产控制系统的调试实验方案。根据调试步骤对系统的各个模块进行了调试。

关键词：臭氧紫外线法；污水处理；监控

Abstract

Featured as rapid reaction, complete degradation and low cost, the O₃/UV waster water treatment technology is rather effective and arouses more and more people's concerns. In this thesis, the O₃/UV refinery waste water treatment technique has been studied and equipment designed and operated at the Fujian Refinery successfully. Besides, to realize the system's automatic management, the control system based on PLC and PC monitoring system have been designed and tested. The main research efforts can be concluded as the following:

1. Design and test the equipment for O₃/UV waste water treatment. The mechanism of the O₃/UV waste water treatment technique has been specifically studied. Besides, according to the requirements of the Fujian Refinery the small scale and middle size scale refinery waste water treatment equipments have been fabricated and used to test the whole waste water treatment processes. After that, a group of the optimized parameters was collected for further improving the O₃/UV waste water treatment.

2. Development of the control system based on PLC. An effective and practical PLC control system was designed based on system operating requirements, which include: hardware selection for main control units and other supporting parts, I/O ports and analog resources distribution, electric circuit design and PLC software design. The software program developed for the control system mainly includes: main program, washing program, temperature control program, pressure control program, ozone concentrations control program, emergency program etc.

3. Design of PC monitor system. Based on the PLC control system, by using data exchanging between the PC and PLC together with VC++ developing platform, the PC monitoring system has been designed and tested successfully. The main research efforts are: the realization of communication between PLC and PC, the friendly interactive interface designing and optimizing, database establishing, data accessing by ADO technology. Consequently, the entire production data backup and querying can be realized easily and quickly. Besides, the whole monitoring scheme was designed based on the multithread technology to realize the data exchanging and monitoring simultaneously.

4. System test and debug. To launch the test for the complete PLC control system and monitoring program and according to the current available conditions, the debug program has also been designed and applied for each module's debugging according to the procedures.

Keyword: O₃/UV method; wastewater treatment; monitor

厦门大学博士论文摘要库

目录

第一章 绪论	1
1.1 课题研究背景	1
1.2 课题发展现状	2
1.3 课题研究的目 的及主要内容	7
第二章 臭氧紫外线法设备深度处理石化生产污水工艺	9
2.1 臭氧紫外线法污水处理反应机理	9
2.2 臭氧紫外线法工艺试验设计	10
2.3 臭氧紫外线法工艺处理石化污水小试试验	11
2.4 臭氧紫外线法工艺处理石化污水中试试验	21
2.5 结论	27
第三章 臭氧紫外线法工艺经济性分析	29
3.1 设备一次性投入费用	29
3.2 设备运行费用	29
3.3 装置产出分析	30
第四章 石化污水处理控制系统设计	31
4.1. 控制对象及流程分析	31
4.2 控制系统PLC选型和资源配置	31
4.3 PLC控制程序设计	37
4.4 本章小结	47
第五章 石化污水深度处理监控系统设计	49
5.1 监控系统方案功能要求分析	49
5.2 开发工具选择	50
5.3 监控界面设计	51
5.4 通讯功能实现	58
5.5 生产参数数据库的建立和连接	76
5.6 本章小结	87

第六章 控制系统调试.....	89
6.1 总结.....	89
6.2 调试内容方案.....	89
6.3 调试步骤.....	91
6.4 本章小结.....	94
第七章 总结与展望.....	95
7.1 总结.....	95
7.2 展望.....	96
参考文献.....	97
硕士期间发表论文.....	100
致 谢	101
附录	103

Table of Contents

Chapter1 Introduction.....	1
1.1 Research Background.....	1
1.2 Water Treatment System Developing Status.....	2
1.3 Research goal and areas.....	7
Chapter2 The Technique and Equipment for O ₃ /UV Waster Water Treatment System.....	9
2.1 The Mechanism of O ₃ /UV Waster Water Treatment System.....	9
2.2 The experiment design for O ₃ /UV Waster Water Treatment System	10
2.3 The Small Scale Test of Refinery waster Waste Water based on O ₃ /UV Method.....	11
2.4 The Middle Scale Test of Refinery waster Waste Water based on O ₃ /UV Method.....	21
2.5 Conclusion.....	27
Chapter3 The Economical Analysis of O ₃ /UV Technique	29
3.1 Total cost for equipments.....	29
3.2 The Operating Cost of The Equipment.....	29
3.3 The Output performance analysis of the production line.....	30
Chapter4 The Control System Design for Refinery Waste Water Treatmen	31
4.1. The Control Object And Operation Processes Analysis.....	31
4.2 The Selection of PLC And Resource Allcation	31
4.3 PLC Control Program Developing.....	37
4.4 Summary.....	47
Chapter5 The Monitor System Design for Refinery Waste Water Treatment.....	49
5.1 The Monitor System Scheme and Functions Analysis.....	49
5.2 The Selection of Develop Platform.....	50

5.3 The Design Of Monitor Interface.....	51
5.4 The Realization Of Data Communication System.....	58
5.5 Experiment Database Setup and Connection.....	76
5.6 Summary.....	87
Chapter6 System Debug.....	89
6.1 General Introduction.....	89
6.2 Debug Schemes.....	89
6.3 Debug Procedures.....	91
6.4 Conclusion.....	94
Chapter7 Conclusion And Outlook.....	95
7.1 Conclusion.....	95
7.2 Outlook.....	96
References	97
Published Paper.....	100
Acknowledgement.....	101
Appendix	103

第一章 绪论

1.1 课题研究背景

水是人类赖以生存的宝贵资源,也是重要的动力资源。水资源紧缺已成为全世界关注的问题。据联合国调查资料显示,我国人均水资源量仅是世界人均占有量的1/4,居世界149个国家的第110位,是世界上主要缺水国之一,公认的“贫水国”。水不仅影响工业的发展,成为制约经济发展的主要因素,而且严重影响人民的生活质量和社会的安定^[1]。

我国目前水资源短缺现象日益加剧,其原因既有自然因素,也有人为因素。自然因素造成的水资源匮乏如我国北部和西北部降水稀少及不平衡状况是众所周知的。而人为因素则在很大程度上加剧了本身就紧缺的水资源局面,主要表现在水体污染加剧、用水浪费严重、水利设施不足及管理体的不完善等方面。据《中国环境状况公报》介绍,目前,我国78%的城市河段不适宜作饮用水源,50%的城市地下水已受到污染。过度开发和利用地下水资源,使地下水层不断下降,许多城市出现了地面下沉的现象。目前对水资源利用的现状是一方面水资源紧缺,另一方面水的利用率不高,浪费现象严重。除农业用水浪费严重外,工业用水浪费问题也很突出。以石化行业为例,国内加工吨油的耗水量是国外的近两倍,其它工业产品的耗水量均比国外高出数倍。我国工业水重复利用率低,一般只有30%,日本为60%,德国高达64%。在输水、耗水和水重复利用等方面,我国与国外相比差距很大。美国目前有几百座污水厂,二级出水经适当处理后回用;南非由于缺水现象特别严重,污水回用在全国各大城市早已全面开展,约翰内斯堡、瓦尔河三角洲等城市和地区污水回用非常普遍,在西部好望角,有超过10%的污水出水再回用于发电;在以色列,由于水资源异常短缺,污水回用量在总供水量中的比例甚至超过了10%^[2]。总结我国水资源短缺的根源以及其它国家解决类似问题的成功经验,得出彻底解决我国水资源短缺的问题的结论必然是开源节流。要做到这一点,必须大力加快我国污水的处理回用步伐。污水处理回用不仅可以减少各种污水对环境的污染,同时还能降低工矿企业的用水成本、排污费用,减缓工业用水的紧张局面。同时,还可为其它行业提供新的用水来源,是开源节流的具体体现,具有极为明显的环境效益、社会效益

和经济效益。^[3]

福建炼化公司目前对生产污水的处理措施是对其进行基本的净化处理,使其达到国家排放标准后直接排放,这样直接造成了水资源的大量浪费,同时又加大了生产成本,降低了企业的竞争力。为了响应国家关于节约资源、建立和谐社会的号召,并从企业发展的长远角度考虑,福建炼化公司引入污水回用设施对生产污水进行处理回用刻不容缓。

随着水资源污染的日益严重,社会开始加大对污水处理的投入,越来越多的污水处理设施开始投入使用,但是由于部分污水处理项目投入较早以及资金问题,现在大部分的污水处理设备都缺少自动化控制系统。为了降低系统运行成本和维护成本,提高系统的稳定性,对污水处理系统进行自主的、低成本的、易于推广的自动化开发就显得越来越重要了。另外为了方便对污水处理系统进行管理,现在污水处理厂大多引入了监控模块,可以在监控室中对污水处理现场进行远程监控,使污水处理、净水生产自动化程度得以极大提高。

1.2 课题发展现状

1.2.1 石化污水回用处理现状

石化企业是用水大户,也是污水排放大户,其节水和减排问题十分突出。循环水处理技术水平不高,多数装置的处理效果不能保证装置水质 2 年以上的连续运行,浓缩倍数平均也只有 2.5~3.0,与国外 3~5 年运行周期、5~6 的浓缩倍数相比,差距明显,不仅浪费资源、污染环境,而且影响企业经济效益的提高^[4],总结我国石化企业水资源现状,有以下几个特点^[5]:供求矛盾突出、生产耗水水量大、污水排放量大、水处理效果差。随着我国保护水资源、保护环境的政策和法律日趋严格,促使石化企业不断采用更先进的节水技术,实现用水量需求增加,水资源消耗减少同时,污水排放减少的目标,为企业可持续发展创造良好的条件。为此抓好节水减排的技术攻关和技术改造是目前解决石化行业水资源短缺局面的关键。目前有待开发的节水减排技术包括开发降低新鲜水单耗的技术、提高循环水浓缩比技术、炼油污水深度处理回用技术。其中解决目前企业水资源供求矛盾的主要方法是大幅度提高污水回用率。

从目前炼厂用水和排水情况分析,各炼厂的用水量都偏大,各装置的用水一般都取用工业水源,产生的污水也经集中后进行生物处理排放。污水很少回用或二次

利用。因此,根据炼厂各种污水的水质情况,合理地选择处理方法和处理工艺,使经过适当处理的污水得以再生回用,可以减轻处理装置的负荷,提高处理水平,降低排放水量,是解决水资源紧张,提高企业生产效益和环境效益的一个重要途径。

1.2.2 臭氧紫外线法(O_3/UV)污水处理工艺现状

1.2.2.1 臭氧(O_3)概述

臭氧(O_3)在常温常压下是一种不稳定的具有特殊刺激性气味的浅蓝色气体,自1840 年被发现以后,在发达国家很快被作为强氧化剂、消毒剂广泛应用于食品、水处理、化工、医疗等领域^[6]。臭氧不仅能氧化水中的无机物,如 CN , NH_3 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Hg , H_2S 等,而且可以氧化水中多数有机物,例如,蛋白质、氨基酸、木质素、腐殖酸、链式不饱和化合物、芳香烃、缩环化合物等等。臭氧可以直接发生氧化反应,或通过 $\cdot OH$ 自由基反应。臭氧除可将部分有机物直接分解氧化外,还可将难生物降解的有机物转化为易于被微生物氧化的小分子,消除或减弱其毒性,提高废水的可生物降解性。但臭氧对水中有机物的氧化机理目前尚无肯定的研究结论,一般认为臭氧与水中有机物的反应有两条途径,即臭氧直接反应以及臭氧分解产生自由基的间接反应。直接反应有选择性,速度慢;间接反应无选择性,速度快。来自臭氧离解的 $\cdot OH$ 自由基,是在水中的已知氧化剂中最活泼的氧化剂,很容易通过基型反应将各种类型的有机物氧化^[7]。近年来,臭氧也用于污水的深度处理,臭氧投加量一般为 $10mg/L \sim 20 mg/L$,接触时间为 $5min \sim 20min$,可使 COD 降低40%, BOD 降低70%, S 降低60%,氨氮降低20%,致癌物降低80%和色度降低50%。然而,单独使用臭氧作用时,难以达到较高的有机物去除效果,且臭氧消耗量大,处理费用较高。近年来,由于在水处理实践中遇到的困难以及臭氧发生设备性能的提高,臭氧技术重新得到了重视,并得到了新的发展。改进的臭氧技术及臭氧与其它处理方法的联合使用,在水处理中有着十分广阔的应用前景。

目前,国内外在臭氧氧化及联用技术的研究与应用中有两种趋势:一种是基于臭氧的高级氧化过程,与其它方法联用将臭氧催化转化为氧化性更强的而反应选择性较低的羟基自由基,如臭氧的超声空化、紫外辐射与过氧化氢的联合作用等;另一种是采用固体颗粒如二氧化钛、活性炭、金属氧化物为催化剂来加强臭氧氧化^[8],这些方法不另需氧化剂或能源。由于联用技术的协同作用,往往比单独使用臭氧氧化效果更好。

1.2.2.2 紫外线 (UV) 概述

紫外线是一种肉眼不可见的光线,通常将波长在 200nm 以上的光都称为紫外线,根据不同的波长还可细分为 UVA(315~400nm)、UVB(280~315nm)、UVC(200~280nm)。其中 UVC 最易被 DNA 吸收。紫外线消毒使用的就是 UVC。紫外光在水处理中的应用主要有如下几个方面。

a. 消毒

紫外线消毒一般是水处理的最后一道工序。紫外消毒具有很多优点:在水中不生成可能有害的残余物质,无臭味、无噪声,对空气和水生生物无影响,系统操作简单,运行管理和维修费用低,消毒时间短、装置简单等。其缺点是功率消耗和灯泡消耗大,但实际系统运行的结果表明紫外线系统仍是比较经济,是一种非常具有发展前途的中小规模消毒方式。

紫外线消毒的优点有:①对致病微生物有广谱消毒效果、消毒效率高;②对隐孢子虫卵囊有特效消毒作用;③不产生有毒、有害副产物;④不增加 AOC 及 BDOC 等损害管网水生物稳定性的副产物;⑤能降低嗅、味和降解微量有机污染物;⑥占地面积小,消毒效果受水温、pH 影响小。紫外线消毒的缺点主要有:①没有持续消毒效果,需与氯配合使用;②管壁易结垢,降低消毒效果;③消毒效果受水中 SS 和浊度影响较大;④被杀灭的细菌有可能复活;⑤国内使用经验较少。

b. 光氧化

光氧技术是由Garrison等人在治理含复杂铁氰敖废水中提出的,该法对处理难氧化物质十分有效。利用紫外线的光氧化主要有两种应用^[9]。

1. 氧化有机物。紫外线直接氧化水中有机物作用微弱,而在催化剂作用下可引发其他氧化剂产生具有强氧化性的活性自由基去除水中多种有机物,使水质得到全面改善。如苯吸收 254nm 的光子后变成热分子,其能量相当于 6000℃下苯的热能在 UV 作用下苯可以和水或氧反应,生成 2 甲酞基 4 氢吡喃、环戊二烯醛、己二烯醛、苯酚等含氧化合物,这些化合物也可以吸收 UV 与水或氧继续反应,进而被氧化分解,甚至矿化。

2. 臭氧作用。波长在 254nm 左右的紫外线具有最符合臭氧生产所需的能量。紫外光在产生少量臭氧方面是很合适的,实验室使用、少量样品杀菌、除臭味及在小型消毒柜上应用等。紫外法生产臭氧对湿度不敏感,易于通过灯功率的线性控制来调节臭氧产量。

1.2.2.3 O_3 /UV法工艺概述

O_3 /UV法是光催化氧化法的一种，它以紫外线为能源，以臭氧为氧化剂的一种高级氧化技术。该法已用于处理工业废水中的铁氰络盐、有机酸、醇类、农药，含氮、硫、磷的有机化合物及氯代有机物等污染物。

a. 国内外 O_3 /UV联用技术现状

O_3 /UV技术是在紫外线作用下的光化学氧化过程，反应条件温和(常温、常压)、氧化能力强。20 世纪 70 年代初，Prengle^[10]和他的合作者在实验室中发现 O_3 /UV的联合工艺可显著地加快有机物的降解速度，从那时起人们对 O_3 /UV氧化技术进行了许多研究，以解决工业废水中有毒害且无法生物降解物质的处理问题。 O_3 /UV氧化法可用于处理工业废水中的铁氰酸盐、有机化合物、氨基酸、醇类、含氮硫或磷的有机化合物及氯代有机物等污染物^[11]。比如 O_3 /UV可有效地处理生物毒性大、化学稳定性高、常规生化法难以奏效的TNT炸药废水^[12]。254nm紫外光配合臭氧的 O_3 /UV比单纯臭氧、单纯紫外光照射对TNT去除率都高。氯仿是不与臭氧反应的难降解有机物，但应用 O_3 /UV技术则可被氧化。

到目前为止，已有大量的有关 O_3 /UV技术处理水中有机污染物的研究。美国环保局将 O_3 /UV光激发氧化法指定为多氯联苯废水处理最佳实用技术。现在英国、加拿大、美国、日本等国都有类似处理装置在运行，如加拿大的Solar Eenvironmental System已应用于 20 个工厂，其中 3 个使用了 O_3 /UV工艺。

b. 存在问题及发展趋势

O_3 /UV（紫外光）法对于含有毒物质和难分解物质的废水处理更为适用，用于污水深度处理也显示了良好的前景。但现有 O_3 /UV工艺比较复杂，初期投资及运行费用很高，因而应用上受到一定程度限制。目前还只限于对水量较少的某些工业废水的处理。为此国内很多学者对该工艺进行了研究和改进。吕锡武等人的研究采用了微 O_3 /UV 系统处理饮用水中三氯甲烷、四氯化碳、邻二氯苯、对二氯苯等 6 种优先污染物，取得了较好的效果，处理能力接近 O_3 /UV工艺，设备方便，投资少，技术易于推广和应用，是一种很有前途的污水处理工艺^[13]。

1.2.3 炼油污水处理的自动控制系统现状

我国污水处理厂自动控制系统起步较晚，近年来，一大批利用外国贷款建设的城市污水处理厂相继投入运行，它们为我国污水处理厂成功地应用自动化技术提供了范例。自动化系统在污水处理过程中所发挥的重要作用已逐渐被认识，并受到

普遍重视。面对巨大的市场需求，自动化系统的国产化或国内配套已经势在必行。但是，在我国目前的经济发展水平下，由于技术和成本的原因，进口的硬件在一段时间内仍将占据国内主导市场，国产化的重点不在于纯硬件的研制，而在于做出适合国情并满足污水处理工艺特征要求的系统设计，形成具有较好性价比的、可靠实用的专用成套设备的生产能力。国内污水处理自动化技术已有数十年的发展历史，先后经历仪表检测、仪表闭环调节、智能单回路(多回路)控制、计算机集中控制、PLC控制以及分布式计算机控制(DCS)等多个发展阶段。从我国已建成的污水处理厂运行情况看，由中央管理微机和现场PLC控制单元组成的、两个层次的集散式监控系统具有很好的适应性，仍为国内污水处理自动化系统应用的主导形式。从国内引进污水厂的自动控制系统现状来看，已广泛采用集散式计算机监控系统，应用了自动化程度较高的检测仪表，各种新工艺、新设备也大量出现并得到应用，其中几个大型污水处理厂如天津东郊污水处理厂、沈阳北部污水处理厂采用法国全套工艺和设备，在系统运行和工艺过程控制等方面都达到了相当的水准。但就全国范围现状来看，即使在自动化程度较高的处理厂也仍然存在许多问题。综合来看，我国城市污水处理厂自动控制系统有以下的特点和不足^[14]：

(1) 许多控制系统的设计和实际工艺不相符，软件汉化比较差，给系统正常运行造成困难。

(2) 污水处理厂控制系统的监控和通讯功能在硬件和软件开发利用方面存在极大不足，妨碍了处理过程的高效、经济运行。

(3) 各种新的污水处理工艺不断出现，单元控制系统，如混凝剂投加控制、生物滤池控制、曝气控制，已逐渐开始采用自动控制方式，各种控制理论开始得到广泛应用。

(4) 开始大量采用可靠性高、维护简便的各种检测仪表和在线水质分析仪表，为进一步提高污水厂自动控制水平提供了基础条件。但目前使用的大多是进口仪器、仪表，在使用和维护方面仍存在许多问题。

(5) 各种类型、不同等级的控制系统和控制方式并存。大部分新建污水厂开始采用计算机集散控制系统，但在大量的现有和改造的污水厂中控制系统仍然延续巡检和人工方式。

(6) 国产自控系统、仪表、设备的质量、成套和系列化急需进一步提高，特别是国内一些复杂高效新工艺的出现，对相应的自动控制设备提出了更高的要求。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库